

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭59-118828

⑥ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 22 C 1/05  
B 22 F 1/00  
3/12

識別記号

庁内整理番号  
6441-4K  
6441-4K  
6441-4K

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月9日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 二硼化チタン-窒化硼素金属間組成物の高温  
曲げ強さを改善する方法

⑮ 特 願 昭58-239992  
⑯ 出 願 昭58(1983)12月21日  
優先権主張 ⑰ 1982年12月22日 ⑱ 米国(US)  
⑲ 452183  
⑳ 発 明 者 ライオネル・クレイトン・モン  
トゴメリ

⑳ 出 願 人 米国オハイオ州ベイ・ビレジ・  
メアリゲイト・ドライブ571  
ユニオン・カーバイド・コーポ  
レーション  
⑳ 代理 人 米国06817コネティカット州ダ  
ンバリー・オールド・リッジバ  
リー・ロード(番地なし)  
㉑ 代 理 人 弁理士 倉内基弘 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 二硼化チタン-窒化硼素金属間組  
成物の高温曲げ強さを改善する方  
法

2. 特許請求の範囲

- 1) 向上せる高温曲げ強さ特性を具備する、二硼化チタン及び窒化硼素及び随意的に添加剤から成る金属間組成物を製造する為の方法であつて、二硼化チタンと窒化硼素及び随意的添加剤粉末の一樣な混合物を形成し、該混合物を不活性雰囲気中で昇温下で熱間プレスして中実体を形成し、続いて熱間プレス体を不活性雰囲気中約1600～2200℃の温度で熱間プレス体の結合相を揮化するに充分の期間加熱することを包含する上記製造方法。
- 2) 熱間プレス後の加熱段階がアルゴン雰囲気中で達成される特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3) 添加剤 CaO が熱間プレス前に混合物に導入す

る特許請求の範囲第1項或いは2項記載の方法。

4) CaO 添加剤の量が  $TiB_2$ -BN 混合物の約 0.1～5 重量%の範囲にある特許請求の範囲第3項記載の方法。

5) 熱間プレス後の加熱段階が約 2000℃の温度で約 4 時間為される特許請求の範囲第1～4項のうちのいずれかの項記載の方法。

6) 混合物における二硼化チタンと窒化硼素の割合が 20～80 重量%二硼化チタン及び 80～20 重量%窒化硼素である特許請求の範囲第1項～5項のうちのいずれかの項記載の方法。

7) 熱間プレス段階が 1600～2200℃の温度及び 1000～3000 psig の圧力において行われる特許請求の範囲第1～6項のうちのいずれかの項記載の方法。

8) 金属間組成物が、二硼化チタン及び窒化硼素に加えて、AlN、TiN、Ti、Al、Ni の群から選択される一種以上を金属間組成物の 0～50 重量%の範囲で含む特許請求の範囲第1～7項のうちのいずれかの項記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、改善された高温曲げ強度を有する二硼化チタン及び窒化硼素から成る或いはそれに添加剤を加えて成る金属間組成物を生成する方法に関するものである。

二硼化チタンと窒化硼素から成る金属間組成物の賦形体が、アルミニウム蒸気被覆技術において使用されそして一般にはアルミニウム蒸発ポートと呼ばれている。これらポートは、アルミニウム蒸着工程において、1) 溶融アルミニウムが連続的に蒸発されるに際して溶融アルミニウムを収納する為の容器として機能すること及び2) 抵抗加熱によりアルミニウムをその蒸発温度まで昇温する為の加熱手段である電流を流すべく機能することという2つの作用を遂成する。

本発明は、二硼化チタンと窒化硼素から成るアルミニウム蒸発ポートの高温曲げ強度を改善する方法にある。こうした高温曲げ強度を改善されたポートは特に、ポートが電源への接続手段として圧力負荷端クランプを使用するような用途に

組込まれうる、後述する熱的リーチング段階 (thermal leaching step) が上記組成のアルミニウム蒸発ポートの高温強度を改善するとの知見に基づいている。こうして加熱処理されたポートは、アルミニウム蒸発温度において端クランプ圧力下での蠕曲に耐性を示しそして一般に使用されるグラフアイトスロットクランプのような圧力負荷端クランプ以外の通電手段を使用するポートに匹敵する通常的な寿命特性を示す。

本発明に従えば、20～80%  $TiB_2$  及び80～20% BNの範囲にある $TiB_2$  及びBN粉末を主体とし、随意的に酸化カルシウム (CaO) のような添加剤適合結合剤を少量、好ましくは $TiB_2$  - BN混合物の0.1～5重量%の範囲で含有する混合物を不活性雰囲気中で1600～2200℃一般に1600～2100℃の温度及び1000～3000 psiの圧力下で熱間プレスすることにより $TiB_2$ -BNビレットを製造する従来方法において、再度強加熱を行う熱的リーチング段階が導入される。この所謂熱的リーチング段階において、

特開昭59-118828(2)  
において求められる。

従来、二硼化チタン-窒化硼素ビレットは、二硼化チタンと窒化硼素粉末の所望の比率の下での混合物を適当な高温及び高圧の下での熱間プレスすることにより製造された。一般に蒸発ポートと呼ばれる容器が最終ユーザの仕様に合わせてこれらビレットから機械加工されそしてアルミニウム蒸発の為使用された。残念ながら、これら従来法で製造されたポートが抵抗加熱の為に電流を圧力負荷端クランプによつてポートに付与する真空メタライザーにおいて組込まれる時、これらポートはそれらの温度がアルミニウム蒸発温度に近づくにつれ生ずる圧縮応力により蠕曲する傾向があり従つてこれらポートは比較的短い寿命しか示さなかつた。

本発明の主たる目的は、二硼化チタンと窒化硼素から成るアルミニウム蒸発ポートに改善された高温曲げ強度を賦与する方法を提供することである。

本発明は、従来からの製造プロセス中に容易に

BN中に存在する酸素から形成される結合剤物質 (結合剤はビレットを形成する熱間プレス段階において必要である) が昇温下で、好ましくは約1600～2200℃の範囲で蒸発によりそこから除去される。

#### 例 I

- 段階1: BN格子中約3%酸素を含有するBN粉末1500gと $TiB_2$  1500gから成る混合物は一様に混合する。この混合物に、添加結合剤として31gのCaOを添加した。
- 段階2: 一様な混合物をグラフアイト型内に装入しそして約2000℃の温度及び2500 psiの圧力に60分間置いた。
- 段階3: 熱間プレスした $TiB_2$ -BNビレットを型から取出しそして蒸発ポート寸法のストリップに機械加工した。
- 段階4: ストリップを焼結炉に装入し、熱的リーチング段階中の支持を与えそしてストリップの酸化防止を助成する為BN

特開昭59-118828(3)

粉末の須め体により周囲を包囲した。

段階5： 段階4のようにして支持したストリップをアルゴン雰囲気中で約2000℃の温度まで加熱し、4時間保持しそして後自然に冷却せしめた。2000℃には室温から1600℃まで約400℃/時間の加熱速度によりそしてその後2000℃まで100℃/時間の速度で昇温した。

段階6： 冷却したTiB<sub>2</sub>-BNストリップをアルミニウム蒸発に使用するに適したボートに機械加工した。

以下の表Iにおいて、TiB<sub>2</sub>、BN及び少量の追加結合剤添加物質から成る同一組成のアルミニウム蒸発用ボートにおいて熱的リーチングを施さない場合と上述したようにして施した場合との重要な性質の比較値を示す。

表I

材 料	密度 g/cc	曲 げ 強 さ psi		弾性モジュ ラス psi × 10 <sup>4</sup>	電気抵抗率 μΩ-M 25℃
		25℃	1500℃		
蒸発ボート (TiB <sub>2</sub> -BN+CaO)加熱なし	2.96	14,000	2,150	1.60	5.96
蒸発ボート (TiB <sub>2</sub> -BN+CaO)2000℃ で4時間加熱	2.83	10,800	4,900	12.8	4.23

表Iから、熱的リーチング操作が25℃での曲げ強さにおいて約23%の減少をもたらしたが（これは産業用途で何ら支障でない）、同時に1500℃における曲げ強さにおいて約128%の増大をもたらすことがわかる。約6%の重量損失により、密度は約4.5%減少する。加えて、昇温下でのセラミックボンドの発生により（TiB<sub>2</sub>-BN）、電気抵抗は約29%減少した。こうした数値の減少によるマイナスの結果は、高温曲げ強さにおける増大による利益により全体として充分に補われる。

本発明の実施において、熱的リーチング段階に

における加熱速度（及び冷却速度）は特に重大なものでない。實際上、最小加熱速度は存在せずそして操作の効率度に応じて定められる。最大加熱速度は加熱されるべき蒸発ボートストリップの厚さ並びに除去されるべき低融点結合剤相の量と種類に依存しそして実験により容易に決定されうる。例えば、1/2インチ厚のストリップは、ストリップに組織的な損傷を生じることなく、1600℃まで400℃/時間の加熱速度でそして後2000℃まで100℃/時間の加熱速度で2000℃まで安全に加熱されうる。他方、1インチ厚ストリップは、1600℃～2000℃の範囲で50℃/時間を越えて加熱されるべきでない。何故なら、ストリップの割れが生じる恐れがあるからである。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が存在する唯一の低融点結合剤相であるなら、1600℃から2000℃までの危険範囲を通してもつと強い加熱速度が必要とされる。

熱的リーチング段階において使用されるべき最大温度は、熱間プレスストリップ中の結合相（酸化硼素、酸素硼素化カルシウム等）を揮化するに

充分の保持時間が与えられる限り1600～2200℃の間で変更しうる。適当な保持時間はやはり実験により容易に決定しうる。例示として、例Iの熱間プレスTiB<sub>2</sub>-BNストリップが2000℃ではなく1600℃に加熱されるだけなら、例Iのように4時間ではなく10時間の保持時間を必要としよう。

最初の熱間プレスされたTiB<sub>2</sub>-BNビレットをストリップに切断するに加えて、最初の未切断ビレットを熱間プレス直後に熱的リーチング段階を施すようにしてもよく、それによりエネルギーを節約しうる。しかし、大きなビレットを通しての拡散行路の長さが長くなるので、処理が非常に遅くなり、また処理中生じるビレットの端の膨脹が大寸片においては問題となることもある。

更に、蒸発温度でのTiB<sub>2</sub>-BNボートの高温曲げ強度の強化は、それらを真空メタライザー内に組付ける時そしてアルミニウムがボート内で蒸発される前に、それらをゆつくりと加熱することによつても生じうる。例えば、ボートは1500～

特開昭59-118828(4)

2000℃の間で約45分の保持時間でもつて  
 2100℃まで加熱されうる(1/4インチ厚ボート)。  
 約45分の保持時間は、結合相の一部を揮化しそ  
 して $TiB_2$ -BN高曲げ強さアルミニウム蒸着ポー  
 トを生みだすに充分であると考えられる。

例Iで使用されたアルゴン以外の不活性雰囲気、  
 例えば高真空或いはヘリウム雰囲気は本方法の爽  
 施に許容しうる。

最後に、本発明は、 $TiB_2$  及びBNに加えて  
 AlN、TiN、Al、Ni及びTiを処理される物品  
 の総重量の0～50重量%の範囲で含むアルミニ  
 ウム蒸着ピレット、ストリップ或いはボートに対  
 しても有用である。

代理人の氏名 倉 内 基 弘

同 倉 橋 暎